

FABRIKASI DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA KARBON UNTUK SISTEM DESALINASI LARUTAN KCl DENGAN METODE FREEZING THAWING

Intan Permata Sari dan Endarko*

Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 60111

Email: endarko@physics.its.ac.id

Abstract

Carbon electrode using an active carbon and poly(vinylalcohol) PVA binder (a water-soluble polymer) by freezing thawing have successfully been synthesized and characterized. In this research, synthesis of carbon electrode was used freezing thawing method with 4 cycles. For each one cycle is required 12 hours for freezing and 12 hours for thawing. Specific capacitance of carbon electrode has been observed and measured using cyclic voltammetry and resulted in a value of 9.1 F/g. Meanwhile, SEM image of the cross-section of electrode showed that the electrode has enough pores so that can be used as electrode in a capacitive deionization system. Desalination experiments were carried out in single-pass mode. KCl solution with an initial conductivity of 180 μ S/cm is pumped to CDI cell with flow rate of 25 mL/min at voltage source of 2 V. The result showed that the percentage value of the salt-removal was achieved at 64.95%.

Keywords: PVA, actived carbon, capacitive deionization, cyclic voltammetry, desalination

Abstrak

Elektroda karbon dari bahan karbon aktif dan binder polyvinyl alcohol (PVA) dengan metode freezing thawing telah berhasil disintesa dan dikarakterisasi. Dalam penelitian ini menggunakan 4 siklus untuk sintesa karbon elektrodanya. Waktu yang digunakan untuk tiap 1 siklus adalah 12 jam untuk freezing dan 12 jam untuk proses thawing. Hasil uji elektroda karbon dengan metode voltametri siklik menunjukkan bahwa elektroda memiliki spesifik kapasitasi sebesar 9.1 F/g. Sementara itu, hasil pengujian morfologi elektroda menggunakan SEM menunjukkan bahwa elektroda karbon memiliki jumlah pori yang cukup baik digunakan sebagai elektroda untuk sistem capacitive deionization. Dalam uji pengurangan kadar garam KCl, larutan KCl dengan nilai konduktifitas awal 180 μ S/cm dilewatkan pada 5 cell CDI dengan tegangan sumber 2 V serta kelajuan 25 mL/menit menghasilkan pengurangan kadar garam terbesar 64,95%.

Kata Kunci: PVA, karbon aktif, capacitive deionization, voltametri siklik, desalinasi

Pendahuluan

Air bersih merupakan kebutuhan utama dalam kehidupan di dunia. Sulitnya mencari sumber air bersih pada beberapa daerah di Indonesia membuat warga kesulitan mendapatkan air bersih dan air minum. Kandungan air terbesar berada di laut, namun air laut tidak dapat dimanfaatkan secara langsung karena mengandung 3,5% mineral garam, logam dan zat lain yang menyebabkan air pekat dan mempunyai rasa asin. Salah satu solusi yang dapat dijalankan adalah mengubah air laut menjadi sumber air bersih dengan

menghilangkan kandungan garam berlebih serta mineral lain yang tidak dibutuhkan didalamnya.

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk menjadikan air laut menjadi air bersih. Beberapa metode itu diantaranya *reverse osmosis (RO)*, *electrodialysis (ED)*, dan *Capacitive deionization (CDI)* [1]. Metode CDI dikenal sebagai metode yang ramah lingkungan karena tidak menimbulkan limbah yang mencemari lingkungan serta hemat energi karena menggunakan sumber tegangan kecil [2] jika dibandingkan dengan metode lain.

Tekhnologi CDI pertama kali dilakukan pada tahun 1960 sampai dengan tahun 1970an

oleh Caudle *et.al* yang memulai mempelajari sistem desalinasi air laut dengan menggunakan serbuk karbon aktif yang dibentuk menjadi elektroda dan dialiri arus[3]. Elektroda karbon diberi tegangan 1-2 V disusun menggunakan prinsip kapasitor untuk menghilangkan ion garam yang terlarut dalam air laut menggunakan prinsip dasar kapasitor, dimana ketika larutan garam mengalir melalui sepasang elektroda yang telah diberi tegangan maka pada elektroda akan timbul gaya elektrostatis sehingga dapat menarik ion-ion garam yang tidak sejenis dengan kutub elektroda[3].

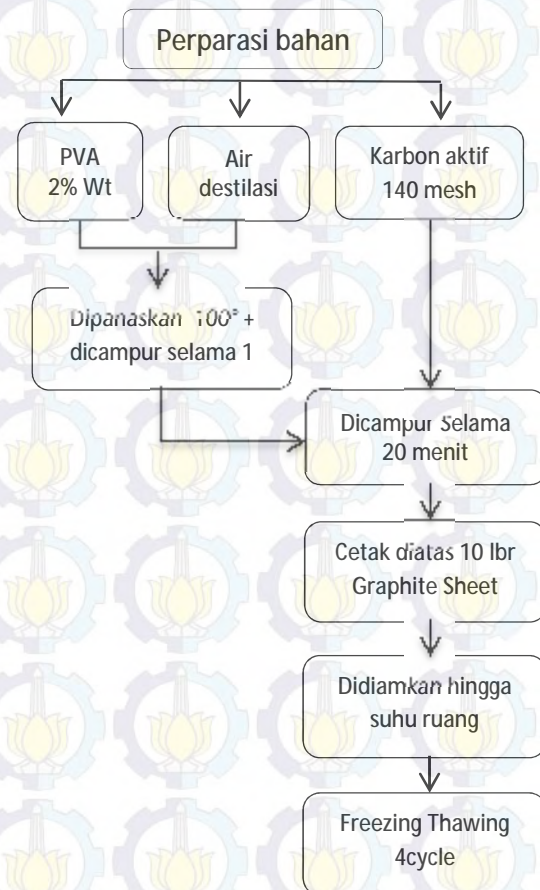
Salah satu komponen utama yang digunakan dalam sistem CDI adalah serbuk karbon aktif. Dalam penelitian ini akan digunakan serbuk karbon aktif dari limbah tempurung kelapa yang banyak dibuat dan diteliti di Indonesia salah satunya Gilar S pada tahun 2003 yang membuat karbon aktif dari tempurung kelapa yang memenuhi syarat SII No.0258 – 79 [4].

Pada penelitian ini akan dibuat elektroda berbahan dasar karbon aktif dari tempurung kelapa dengan binder *Poly vinil alkohol* (PVA) dengan metode *Freezing Thawing*, digunakan dalam desalinasi garam KCl pada sistem *capacitive deionization* (CDI).

Metode Penelitian

Tahap awal dalam membuat sistem CDI adalah membuat elektroda, adapun tahapan dalam pembuatan elektroda ditunjukkan pada Gambar 1. Preparasi bahan yang dilakukan dengan menyiapkan karbon aktif berbentuk serbuk 140 mesh, PVA ($M_w = 60,000$, *degree of hydro-lysis 98%*, Merck Schuchardt, Germany), air destilasi dan *graphite sheet*. Larutan PVA dibuat dengan memanaskan air destilasi hingga 100°C kemudian ditambahkan PVA dengan komposisi 2%wt. Pencampuran bahan dilakukan dengan pengadukan menggunakan alat *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan selama 1 jam. Pembuatan elektroda selanjutnya menambahkan karbon aktif pada larutan PVA diaduk selama 20 menit agar terbentuk campuran bahan elektroda homogen. Selanjutnya dicetak diatas 10 lembar *graphite sheet* dengan dimensi $6 \times 8 \text{ cm}^2$. Sebelum melalui proses *freezing Thawing* elektroda

didiamkan hingga suhunya mencapai suhu ruang. Selanjutnya elektroda dimasukkan kedalam *Freezer* pada suhu -14°C untuk proses *Freezing* selama 12 jam dan proses *Thawing* pada suhu 30°C selama 12 jam. Pembuatan elektroda ini dilakukan dalam 4 siklus (1 siklus = 12 jam *Freezing* dan 12 jam *thawing*).



Gambar 1. Tahapan Pembuatan Elektroda

Elektroda yang telah dibuat selanjutnya dilakukan pengujian secara elektrokimia untuk mengetahui nilai spesifik kapasitansninya menggunakan metode *cyclic voltammetry* dengan alat Autolab PG-Stat 302 Methrom dan pengujian bentuk morfologi elektroda menggunakan metode SEM EDX dengan alat Merk FEI tipe Inspect S25.

Pengujian nilai kapasitansi menggunakan metode voltametri siklik dalam larutan KCl 0.5M dengan *scanning* tegangan $-0.5\text{V} - 0.5\text{V}$ dan *scanrate* 10 mV/s dalam 20 siklus[5]. Hasil pengujian diperoleh kurva histerisis hubungan tegangan dan arus yang dapat digunakan untuk

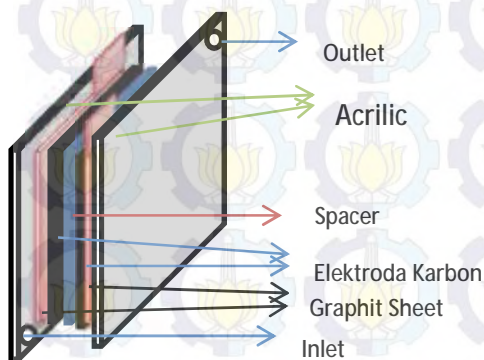
mengitung nilai spesifik kapasitansi dari elektroda dengan menggunakan persamaan sebagai berikut[6]:

$$C = \int \frac{q}{v} = I \int \frac{dt}{dV} = \frac{I}{v} \dots \dots \dots (1)$$

dengan C adalah nilai kapasitansi spesifik (F/g) ,
v adalah potensial *scan rate* (V/s), dan I adalah arus (A).

Pengujian bentuk morfologi menggunakan metode SEM EDX dilakukan pada perbesaran 3000x untuk mengetahui morfologi permukaan elektroda.

Pengujian sistem desalinasi garam KCl dibuat dengan membentuk elektroda menjadi cell CDI berjumlah 5 pasang cell dengan komposisi 1 pasang cell terdiri dari 2 acrylic, 2 *current collector* , 2 elektroda dan 1 spacer. Adapun skematik cell CDI ditunjukkan pada Gambar 2.



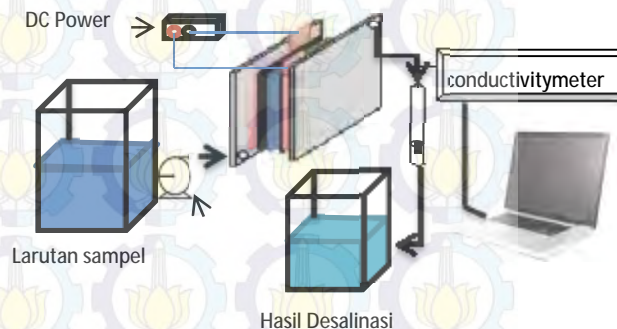
Gambar2. Susunan Setiap Pasang Cell CDI

Desalinasi ini berlangsung dengan proses *adsorpsi* selama 1jam dan *desorpsi* selama 1 jam. Proses *adsorpsi* adalah proses dimana elektroda akan menarik ion yang garam yang terlarut dalam larutan yang mengalir melewati elektroda, sedangkan proses *desorpsi* adalah proses pelepasan ion dari elektroda dan dialirkan kembali dalam aliran larutan. Larutan garam KCl yang akan digunakan dalam sistem desalinasi ditampung dalam wadah dan diukur nilai konduktifitasnya menggunakan alat ukur tipe Benchtop pH/ORP/ Conductivity/ TDS/ Salinity Meter 86505 sebagai nilai konduktifitas awal. Larutan dialirkan dengan kecepatan 25mL/s menuju *cell* CDI yang telah diberi tegangan 2V pada saat proses *adsorpsi* [7] selama 1 jam. Larutan hasil desalinasi

selanjutnya diukur nilai konduktifitasnya secara *real time* sebelum ditampung dalam wadah dan hasil pengukuran direkam dalam komputer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Setelah 1 jam proses *adsorpsi* berikutnya adalah proses *desorpsi* selama 1 jam. Proses *desorpsi* dilakukan dengan tetap mengalirkan Larutan dengan kecepatan 25mL/s tanpa diberi tegangan. Air hasil *desorpsi* ditampung dalam wadah lain dan dialirkan kembali menuju wadah penampungan Larutan sample awal. Hasil pengukuran konduktivitas selanjutnya digunakan sebagai parameter pengurangan kadar garam dalam sistem desalinasi menggunakan perhitungan sebagai berikut[6]:

$$\% \Delta Garam = \frac{\sigma_f - \sigma_p}{\sigma_f} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

Dengan σ_f adalah konduktifitas awal (mS) dan σ_p adalah konduktifitas akhir (mS).



Gambar 3. Sistem CDI

Hasil dan Pembahasan

Pembuatan elektroda dengan metode *freezing thawing* menggunakan bahan dasar karbon aktif dan PVA dilakukan dengan perbandingan komposisi 20:1. Elektroda yang telah dibuat berdimensi 60 x 80 x 0.5 mm³ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Pengujian elektrokimia menggunakan metode voltametri siklik bertujuan untuk mengetahui nilai spesifik kapasitansi yang dimiliki elektroda nilai spesifik kapasitansi yang terukur menunjukkan kemampuan elektroda untuk menarik ion garam. Pengujian votametri siklik menggunakan sel elektrokimia yang terdiri dari tiga elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu. Elektroda kerja adalah elektroda yang menjadi tempat

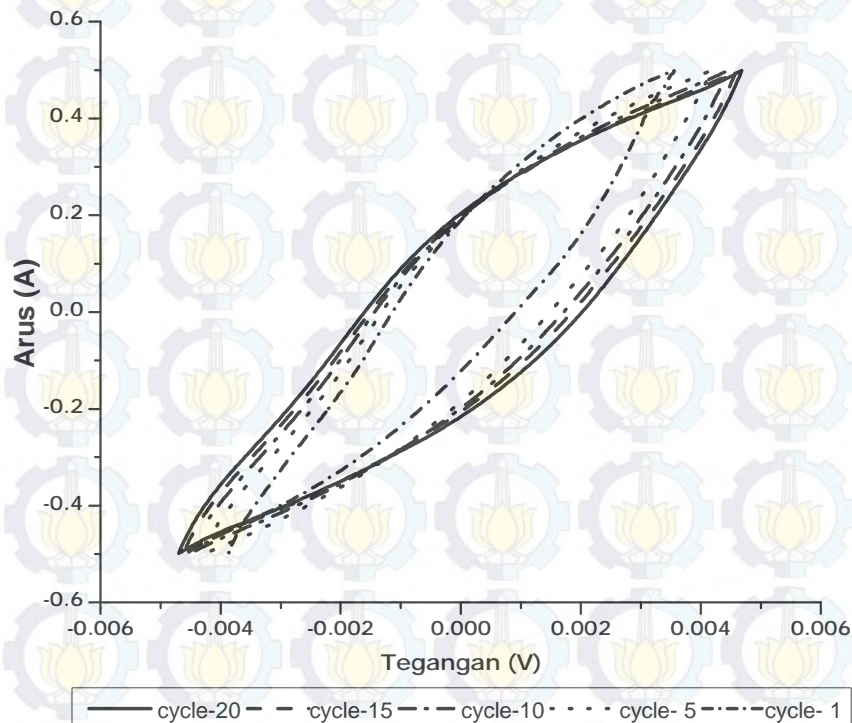
reaksi oksidasi dan reduksi. Elektroda pembanding adalah elektroda yang potensilanya dibuat tetap sehingga dapat digunakan sebagai pembanding elektroda pembanding yang terbuat dari bahan inert seperti Ag/AgCl,



Gambar4. Hasil Fabrikasi Elektroda karbon dengan dimensi 60 x 80 x 0.5 mm³

sedangkan elektroda bantu adalah elektroda yang digunakan untuk membantu transfer electron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel. Adapun hasil voltametri dapat ditunjukkan

pada Gambar 5. Pengukuran CV ini dilakukan dengan memberikan potensial tertentu pada sel elektrokimia yang diuji, dari potensial tinggi ke rendah dan kembali lagi ke tinggi. Pada saat potensial diterapkan pada elektroda, reaktan akan bergerak menuju antar muka elektroda kerja sehingga mengalami reduksi dengan menerima elektron dari elektroda. Ketika potensial dibalik dengan arah sebaliknya, hasil reaksi akan bergerak menjauhi elektroda sehingga mengalami proses oksidasi dengan melepaskan elektron. Perpindahan elektron secara siklik ini menyebabkan kenaikan arus sampai pada nilai tertentu kemudian turun kembali sesuai dengan potensial yang diberikan. Perubahan arus ini yang terukur dalam voltammogram sebagai fungsi potensial. Pengujian dilakukan dengan *scanrate* 10 mV/s dalam 20 siklus, terjadi peningkatan nilai spesifik kapasitansi dari siklus ke-1 sampai siklus ke-20 yang dihitung menggunakan persamaan (1) dibagi dengan massa elektroda yaitu 0.04 g. Hasil perhitungan untuk siklus 1, 5, 10, 15 dan 20 mV/s didapatkan nilai spesifik kapasitansi berturut-turut adalah 5.56, 7.32, 8.01, 8.60 dan 9.10 F/g.

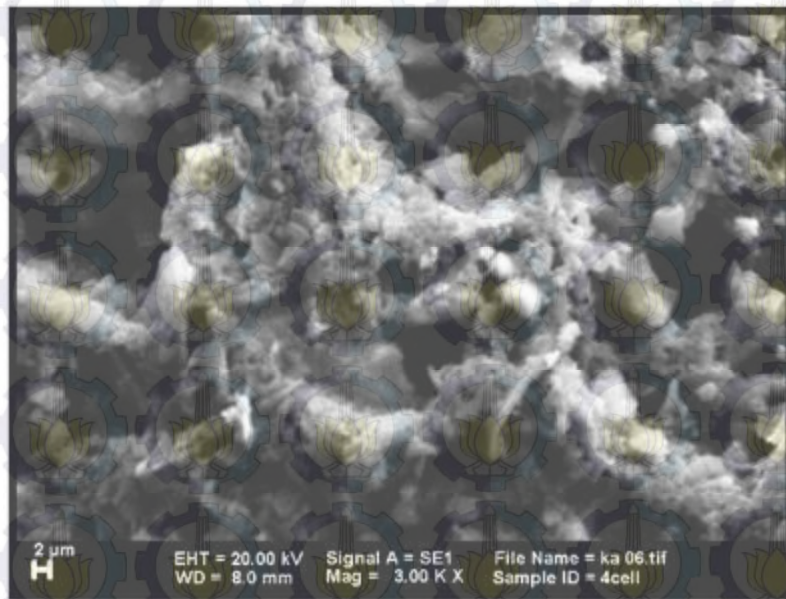


Gambar4. Diagram Voltametri Siklik Dengan *Scan Rate* 10 mV/s

Nilai kapasitansi pada siklus ke-1 rendah dikarenakan belum semua permukaan elektroda dilalui oleh arus. Hasil ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh *Hou et. al* pada tahun 2012, bahwa dapat terjadi peningkatan nilai kapasitansi dari elektroda karbon pada siklus ke-1 sampai siklus ke -25[5]. Peningkatan arus terjadi apabila elektroda belum memiliki stabilitas kerja yang baik. Jika dilihat dari Gambar 4 puncak arus katodik dan anodik pada siklus ke-15 dan ke-20 hampir sama, dengan selisih kapasitansi 4%. menurut *Boaping jia* pada tahun 2011 hal ini menunjukkan bahwa elektroda memiliki tingkat kestabilan yang baik dan retensi kapasitif [8].

Pengujian morfologi elektroda karbon dengan binder PVA pada proses *Freezing Thawing* menggunakan metode SEM EDX ditampilkan dalam Gambar 6. Dapat dilihat bahwa permukaan elektroda menunjukkan jumlah pori yang cukup banyak dan luas. Hal

ini menunjukkan bahwa proses gelasi berlangsung dengan baik. Proses gelasi yang berlangsung dalam sistem *Freezing Thawing* bertujuan untuk membentuk *hydrogel* PVA yang elastis dan kuat[9]. Dalam penelitian ini proses pembentukan *hydrogel* PVA membuat elektroda karbon menjadi elektroda yang kuat dan tidak dapat larut dalam air, dalam proses *freezing* pelarut akan membeku membentuk Kristal disepanjang mikrofasa zat terlarut karbon dan PVA yang tidak beku, karena konsentrasi cairan menjadi sangat kecil maka konsentrasi gel meningkat memicu terjadinya pembentukan gel. Saat mem-beku, kristal pelarut berkembang hingga menyentuh bagian terluar kristal yang lain, sehingga setelah pencairan sistem interkoneksi dari porus muncul di dalam gel. Gelasi dapat terjadi pada setiap 4 fasa dari proses pembekuan-pencairan (*freeze-thawing*), dapat terjadi pada saat pembekuan (*freezing*)



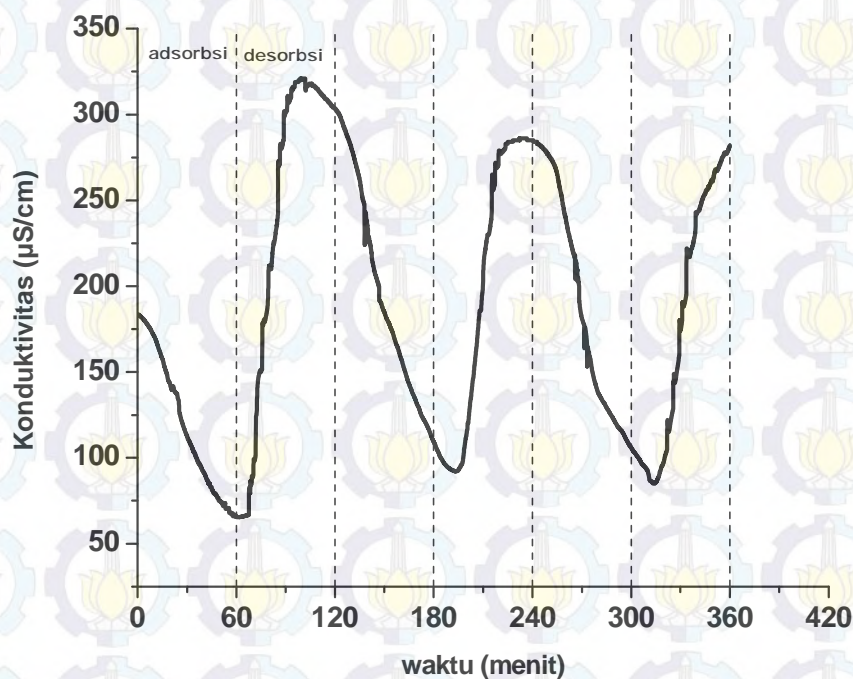
Gambar 6. Hasil Pengujian Morfologi elektroda menggunakan SE

penyimpanan pada kondisi beku atau pada saat pencairan. Saat mencair tegangan permukaan di antara pelarut cair dan fasa gel menyebabkan pori-pori kasar karbon tersusun. Konversi antara *cryogel spongy* (bentuk seperti sepon) dan *non-spongy* bergantung pada rezim pembekuan serta konsentrasi dan komposisi zat terlarut[9].

Dari Gambar 6 terlihat bahwa proses gelasi dalam *Freezing Thawing* berhasil menyusun pori karbon dengan baik, hal ini memudahkan elektroda untuk ditempati oleh ion K^+ dan Cl^- . Semakin banyak dan besar pori yang terbentuk pada elektroda maka semakin banyak ion yang dapat teradsorb pada permukaan elektroda dalam sistem desalinasi[10]

Pengujian desalinasi dilakukan sesuai skema pada Gambar 3. Larutan yang digunakan adalah KCl dengan nilai konduktivitas awal 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dialirkan menuju *cell* CDI dengan kelajuan 25mL/menit pada tegangan 2V. Pada penelitian ini tidak dilakukan variasi tegangan dan kelajuan. Tegangan 2V dipilih karena Menurut penelitian yang dilakukan oleh *Wei Huang* pada tahun 2013 semakin tinggi tegangan yang diberikan maka efisiensi pada sistem desalinasi juga semakin tinggi [7] dimana

CDI Bekerja pada tegangan 0.5 - 2V. Sistem desalinasi berlangsung selama 6 jam dengan proses *adsorpsi* dan *desorpsi* masing – masing selama 1 jam dalam 3 siklus. Hasil desalinasi ditampilkan dalam Gambar 7. Pengurangan nilai konduktivitas dapat menunjukkan pengurangan kadar garam yang dapat dihitung menggunakan persamaan (2). Jika dilihat dari Gambar 7 saat proses adsorpsi dan desorpsi pada setiap siklus menunjukkan hasil yang berbeda. Hasil terbaik ditunjukkan pada saat siklus 1 dengan



Gambar 7. Hasil Desalinasi Garam KCl

pengurangan kadar garam sebesar 64,95%. Untuk siklus ke 2 dan ke 3 performa elektroda menurun tetapi stabil pada konsentrasi yang sama. Bentuk grafik ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh *Li Min Chang* pada tahun 2010 grafik hasil adsorpsi dan desorpsi elektroda menggunakan TiO_2 menunjukkan penyerapan ion terbaik pada siklus 1 dan

menurun pada siklus berikutnya tetapi stabil dalam siklus ke-2 sampai ke-4. Hal ini disebabkan karena proses desorpsi pada siklus 1 tidak berlangsung dengan baik [11], sehingga masih ada garam tersisa pada permukaan elektroda yang menyebabkan pada siklus berikutnya performa elektroda menurun.

KESIMPULAN

Pembuatan elektroda dalam sistem CDI memiliki nilai spesifik kapasitansi dengan pengujian menggunakan metode Voltametri siklik sebesar 9.1 F/g pada siklik ke-20. Hasil pengujian morfologi menggunakan SEM menunjukkan proses gelasi berlangsung dengan baik, elektroda memiliki pori yang cukup banyak dan luas. pengujian sistem CDI dengan menggunakan larutan KCl dengan nilai konduktifitas awal 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ berkurang maksimal 64,95% pada siklus I dan mengalami penurunan pada siklus berikutnya..

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Broséus, J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez, and H. Suty, "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation," *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 217–223, Nov. 2009.
- [2] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 74–80, Apr. 1998.
- [3] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, Aug. 2008.
- [4] Gilar S and R. yulianto, "Pembuatan Karbon Aktif Dari Arang TempurungKelapa Dengan Aktivator ZnCl_2 dan Na_2CO_3 Sebagai Adsorben Untuk Mengurangi Kadar Fenol Dalam Air Limbah," *Inst. Teknol. Sepuluh Nop.*, vol. 2, pp. 2301–9721, 2013.
- [5] C.-H. Hou, J.-F. Huang, H.-R. Lin, and B.-Y. Wang, "Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 473–479, May 2012.
- [6] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [7] W. Huang, Y. Zhang, S. Bao, R. Cruz, and S. Song, "Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes," *Desalination*, vol. 340, pp. 67–72, May 2014.
- [8] B. Jia and L. Zou, "Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation," *Carbon*, vol. 50, no. 6, pp. 2315–2321, May 2012.
- [9] N. E. Vrana, "Use of Poly Vinyl Alcohol (PVA) Cryogelation for Tissue Engineering: Composites, Scaffold Formation and Cell Encapsulation," School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin City University, Ireland, 2009.
- [10] B.-H. Park, Y.-J. Kim, J.-S. Park, and J. Choi, "Capacitive deionization using a carbon electrode prepared with water-soluble poly(vinyl alcohol) binder," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 717–722, Jul. 2011.
- [11] L. M. Chang, X. Y. Duan, and W. Liu, "Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania," *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 285–290, Apr. 2011.